

Rec'd PCT/PTO 01 SEP 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONAL PATENT CLASSIFICATION

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074615 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09C 1/02 (74) Anwalt: UPPENA, Franz; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, - Patente, Marken & Lizenzen -, Kaiserstrasse 1, 53840 Troisdorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02239 (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. März 2003 (05.03.2003) (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 09 693.8 6. März 2002 (06.03.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SACHLEBEN CHEMIE GMBH (DE/DE); Dr. Rodolf-Sachleben-Strasse 4, 47198 Duisburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMIRZADEH-ASL, Djanschid (IR/DE); Tervoorsttrasse 2, 47445 Moers (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalen Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/074615 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF COATED, FINE-PARTICLE, INORGANIC SOLIDS AND USE THEREOF
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEOCOATETEN, FEINTHEILIGEN, ANORGANISCHEN FESTKÖRPERN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing coated, fine-particle, inorganic solids, the surface of which is coated with fine inorganic solid particles containing at least two different organic additives. At least one of said additives contains a wetting agent, dispersing agent, or deflocculant. The additives represent a maximum of 15 percent by weight of the coated solids.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von geocoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern, bei dem die Oberfläche von feinteiligen, anorganischen Festkörperpartikeln mit mindestens zwei verschiedenen organischen Additiven belegt wird, wobei mindestens ein Additiv ein Netzmittel, Dispersionsmittel oder Deflokkulationsmittel enthält und wobei der Anteil der Additive maximal 15 Gew.-% der geocoateten Festkörper beträgt.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern sowie deren Anwendung.

- 5 Anorganische Festkörper (z.B. anorganische Pigmente oder Füllstoffe) werden unter anderem als funktionelle Additive in Form von Pulvern oder Dispersionen in synthetische Polymere, Lacke, Farben (z.B. Druckfarben), Fasern, Papier (z.B. Laminatpapier), Klebstoffe, Keramik (z.B. Elektro- und Magenetkeramik), Emaille, Adsorptionsmittel, Ionenaustauscher, Schleif- und Poliermittel, Kühlschmierstoffe
10 und Kühlschmierstoffkonzentrate, Feuerfestprodukte, Hartbetonstoffe, Medizinische Erzeugnisse und Kosmetika (z.B. Puder, Salben, Zahnpasta) eingearbeitet. Damit die anorganischen Festkörper in diesen Anwendungsfeldern ihre gewünschten Eigenschaften entfalten können, wird eine sehr gute und gleichmäßige Verteilung der feinteiligen anorganischen Festkörper in dem
15 jeweiligen System angestrebt. Insbesondere bei der Einarbeitung in Polymere ist eine solche gleichmäßige Verteilung unerlässlich.

- Um die Verarbeitungseigenschaften der feinteiligen anorganischen Festkörper zu verbessern, wurde in der DE 198 39 856 A1 vorgeschlagen, diese in eine Matrix aus einem organischen Trägermaterial einzubetten. Das dabei entstehende
20 pulverförmige Zwischenprodukt besteht aus einzelnen $< 1 \mu\text{m}$ großen Teilchen. Solch ein Teilchen wiederum enthält mehrere einzelne anorganische Festkörperpartikel, die in die organische Matrix eingebettet sind. Von Nachteil dieser Additive ist der relativ hohe Gehalt an organischem Trägermaterial und das für die Herstellung dieser Additive relativ aufwendige Verfahren.

- 25 In der DE 100 05 685 A1 wird vorgeschlagen, feinteiliges Bariumsulfat mit einer organischen Substanz zu belegen wobei jedes einzelne Bariumsulfatteilchen mit einer Schicht aus organischer Substanz gecoatet wird. Dabei kann der Filterkuchen aus Bariumsulfat zu einer Paste verarbeitet werden, zu der die organische Substanz gemischt wird. Anschließend wird das Gemisch getrocknet.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 2 -

Eine Verfahrensvariante sieht vor, den Filterkuchen aus Bariumsulfat zu trocknen und anschließend die organische Substanz zuzugeben. Beide Verfahren haben zum Nachteil, dass die Verteilung der organischen Substanz auf den Bariumsulfatpartikeln ungleichmäßig ist. In einer weiteren Verfahrensvariante wird
5 vorgeschlagen, den Filterkuchen aus Bariumsulfat wieder in Wasser zu suspendieren, die organische Substanz zuzugeben und dann zu trocknen. Dieses Verfahren führt zwar zu einer besseren Verteilung der organischen Substanz auf den Bariumsulfatpartikeln, nachteilig ist allerdings die relativ hohe Wassermenge, die zur Herstellung der Suspension benötigt wird und die anschließend wieder
10 entfernt werden muss.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich feinteilige, anorganischen Festkörper mit einer organischen Substanz so modifizieren lassen, dass sie sich problemlos als Additive in verschiedenen Systemen (z.B.
15 Polymere, Lacke, Farben, Papier, Keramik, Medizinische Erzeugnisse oder kosmetische Produkte) einarbeiten lassen. Insbesondere soll die organische Substanz gleichmäßig über die Oberfläche der anorganischen Festkörper verteilt sein und soll der Anteil an organischer Substanz weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-% des fertigen Additivs (gecoatete, anorganische,
20 feinteilige Festkörper) betragen. Weiterhin soll das Herstellverfahren mit einer geringeren Wassermenge auskommen, als bisher bekannte Verfahren, bei denen die organische Substanz zu einer Suspension von feinteiligen anorganischen Festkörpern in Wasser gegeben wird. Gegebenenfalls soll das Modifizieren der feinteiligen anorganischen Festkörper mit organischer Substanz auch ganz ohne
25 Wasser durchgeführt werden können.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem die Oberfläche von feinteiligen, anorganischen Festkörperpartikeln mit mindestens zwei verschiedenen organischen Additiven belegt (gecoatet) wird, wobei mindestens ein Additiv ein Netzmittel, Dispergiermittel oder Deflockulationsmittel enthält und
30 wobei der Anteil der Additive maximal 15 Gew.-%, bevorzugt maximal 10 Gew.-%

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 3 -

%, bzw. 5 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 3 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.

Bevorzugt werden als feinteilige, anorganische Festkörper Titandioxid, Bariumsulfat, Lithopone, Zinksulfid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Talkum, Kaolin, Glümmer, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Metalltitanate, Bunttitanate (z.B. Chromnickeltitanate), Zirkoniumoxid, Magnesiumoxid, Hydrotalcit, Kreide, Mischphasenpigmente, Korrosionsschutzpigmente, anorganische Flammenschutzpigmente, Schwarzpigmente (z.B. Eisenoxidschwarz), anorganische Effektpigmente oder Metallnitride, -carbide, sowie -boride einzeln oder als Mischung eingesetzt.

Unter Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittel ist hier eine grenzflächenaktive Substanz zu verstehen, die das Dispergieren (= Zerteilen) eines pulverförmigen Stoffes in einem flüssigen Medium erleichtert, indem die Grenzflächenspannung zwischen zwei gegensätzlich geladenen Komponenten durch Umladen der Oberfläche herabgesetzt wird. Dadurch werden beim Dispergiervorgang die vorhandenen Agglomerate zerlegt, so dass eine Re-Agglomeration (= Zusammenballung) oder Flockulation (= Zusammenlagerung) verhindert wird.

Als Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittel (im folgenden nur noch Dispergiermittel genannt) können sowohl ionogene als auch nichtionogene Dispergiermittel verwendet werden. Bevorzugt können folgende Stoffe eingesetzt werden: Alkalimetall- (insbesondere Na- und K-) salze oder Ammoniumsalze organischer Säuren (z.B. Salze der Poly(meth)acrylsäure), Alkalimetallsalze von Acrylat- oder Methacrylatcopolymeren (mit einem bevorzugten Molekulargewicht bis zu 15000), Polyphosphate (anorganische oder organische Polyphosphate, z.B. Poly(meth)acrylatphosphate), allgemein Poly(meth)acrylate, Polyether, anionisch modifizierte Polyether, Fettalkoholpolyglycolether, modifizierte Polyurethane oder anionenaktive aliphatische Ester.

Die Zugabemenge des Dispergiermittels ist abhängig von der mittleren Teilchengröße der anorganischen Festkörper. Je feiner die anorganischen Festkörperpartikel sind, desto höher ist die Zugabemenge des Dispergiermittels. Die

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 4 -

Zugabemenge des Dispergiemittels liegt bevorzugt bei 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 5 Gew.-%, bzw. bei 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das fertige, gecoatete Produkt.

5 Bevorzugt enthält das zweite organische Additiv einen oder mehrere der folgenden Stoffe: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole (z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan) Pentaerythrit, Neopentylglycol, Polyglycole (z.B. Polyethylenglycol), Polyethylenglycolether, organische Ester (z.B. Neopentylglycol-Dibenzoat), Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($R-(C=O)-R$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2-SO_2),
10 organische Amide ($R-(C=O)-NR'R$ oder $R-(S=O)-ONR'R$), Fettsäureester oder Fettsäureamide.

Auch die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs ist abhängig von der mittleren Teilchengröße der anorganischen Festkörper. Je feiner die anorganischen Festkörperpartikel sind, desto höher ist die Zugabemenge des
15 zweiten organischen Additivs. Die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs liegt bevorzugt bei 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 5 Gew.-%, bzw. bei 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das fertige, gecoatete Produkt.

Die Zugabe des Dispergiemittels zu den feinteiligen, anorganischen Festkörpern
20 kann separat oder in Mischung mit dem zweiten organischen Additiv erfolgen. Bei separater Zugabe ist die Zugabereihenfolge prinzipiell egal. Aus praktischen Gründen wird bei separater Zugabe allerdings bevorzugt erst das Dispergiemittel und dann das zweite Additiv zugegeben.

Die feinteiligen, anorganischen Festkörper können als wässrige Suspension oder
25 als Filterkuchen (pastenförmig oder als Teig) vorliegen. Vorteilhaft ist es, einen Filterkuchen ungetrocknet (z.B. aus laufender Produktion) einzusetzen, da dann die anorganischen Partikel noch nicht gänzlich agglomeriert sind und dadurch der Dispergieraufwand nach Zugabe des Dispergiemittels und des zweiten organischen Additivs minimiert wird. Falls die feinteiligen, anorganischen
30 Festkörper in Pulverform vorliegen, empfiehlt sich vor der Herstellung einer

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 5 -

Suspension eine Nassmahlung der anorganischen Festkörper. Die Suspension oder der Filterkuchen haben bevorzugt einen Feststoffgehalt von 15 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%.

- 5 Die Trocknung der mit den Additiven versehenen Suspension kann mittels üblicher Trocknungsaggregate erfolgen. Bevorzugt werden Sprühtrockner, Mahltrockner oder Vakuumtrockner verwendet. Im Bedarfsfalle kann das getrocknete Produkt anschließend gemahlen werden, z.B. mittels einer Dampfstrahlmühle, Luftstrahlmühle oder Stößmühle.
- 10 Überraschend wurde festgestellt, dass sich Suspensionen oder Filterkuchen auch bei einem sehr hohen Feststoffgehalt nach Zugabe des Dispergiemittels und des zweiten organischen Additivs so weit verflüssigen, dass eine optimale Verteilung der Additive auf der Partikeloberfläche gewährleistet ist und sich die erhaltene Suspension problemlos pumpen lässt, was den Verfahrensaufwand erheblich
- 15 reduziert. Durch den niedrigen Wasseranteil einer solch "flüssigen" Suspension reduziert sich weiterhin der Trocknungsaufwand.

Es ist auch möglich, als Pulver vorliegende feinteilige, anorganische Festkörper in einem Mischer mit dem Dispergiemittel und dem zweiten organischen Additiv zu mischen und anschließend zu mahlen, z.B. in einer Dampfstrahlmühle,

20 Luftstrahlmühle oder Stößmühle.

Bevorzugt haben die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,001 bis 20 μm , besonders bevorzugt von 0,005 bis 5 μm , ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 2 μm , bzw. von 0,1 bis 1 μm .

- Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die erhaltenen
- 25 gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine hervorragende Fließfähigkeit besitzen und sich pneumatisch sehr gut fördern lassen. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen sie sich für die Zugabe in Polymerschmelzen hervorragend dosieren. Sollen die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper wiederum als Suspension oder Slurry weiterverarbeitet werden, so

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 6 -

lassen sie sich ohne großen Dispergieraufwand zu (auch nichtwässrigen)
"flüssigen" Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt, z.B. 30 bis 80 Gew.-%,
bevorzugt 40 bis 75 Gew.-%, verarbeiten. Zudem wurde festgestellt, dass solche
Suspensionen eine große Lagerstabilität aufweisen, bzw. sich im Falle eines
6 Feststoffabsetzens sehr leicht re-dispergieren lassen. Es findet also keine
Agglomeration der Partikel statt.

Sollte bei der Herstellung einer solchen Suspension (Dispergierung in Wasser
oder einem organischen Lösungsmittel) eine unerwünschte Schaumbildung
auftreten, so kann durch die Zugabe eines Entschäumers die Schaumbildung
10 unterbunden werden. Die Zugabemenge des Entschäumers ist abhängig von der
Art der anorganischen Festkörper und der Art und der Menge des verwendeten
Dispergiermittels und des zweiten organischen Additivs. Die Zugabemenge kann
bis zu 3 Gew.-% betragen, liegt aber in der Regel unter 1,5 Gew.-%, jeweils
bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten,
feinteiligen, anorganischen Festkörper können z.B. in Kunststoffen, besonders
bei der Polymerherstellung (z.B. thermoplastische oder duroplastische Polymere),
in Lacken, Farben (z.B. Druckfarben), Fasern, Papier (z.B. Laminatpapier),
Klebstoffen, Keramik (z.B. Elektro- und Magnetkeramik), Emaille,
20 Adsorptionemitteln, Ionenaustauschern, Schleif- und Poliermitteln,
Kühlschmierstoffen und Kühlschmierstoffkonzentraten, Feuerfestprodukten,
Harbetonstoffen, Medizinischen Erzeugnissen und Kosmetika (z.B. Puder, Salben,
Zahnpasta) verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten,
25 feinteiligen, anorganischen Festkörper verteilen sich in Polymeren sehr viel
besser als nach dem Stand der Technik behandelte feinteilige, anorganische
Festkörper. Dies äußert sich u.a. im sogenannten Druckfiltertest.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

WO 03/074615

- 7 -

PCI/EP03/02239

Vorbereitung der Beispiele A und 1: Herstellung einer BaSO₄-Pasta

In bekannter Weise wurde durch die Reaktion von Barium-Ionen mit Sulfat-Ionen Bariumsulfat aus wässriger Lösung gefällt. Das gefällte BaSO₄ wurde von der Mutterlauge getrennt und gewaschen. Der erhaltene pastenförmige Filterkuchen
5 bestand aus 67 Gew.-% Trockensubstanz und 33 Gew.-% Wasser. Die Teilchengröße d₅₀ der BaSO₄-Partikel betrug 0,45 µm.

Vergleichsbeispiel A: Belegung der BaSO₄-Oberfläche mit einem Additiv gemäß Stand der Technik

In einem Rührbehälter wurden 200 l vollentsalztes Wasser vorgelegt und 120 kg
10 der vorbereiteten BaSO₄-Pasta (enthält 80 kg BaSO₄) unter Rühren hinzugegeben. Anschließend wurden 1330 ml einer wässrigen 1,1,1-Trimethylolpropan-Lösung, welche 600 g 1,1,1-Trimethylolpropan pro Liter Lösung enthält, portionsweise innerhalb von 30 Minuten unter Einwirkung der Scherkräfte eines Dissolvers (2000 U/Min) zugegeben. Es wurden demnach
15 798 g (0,99 Gew.-% bezogen auf das Fertigprodukt) 1,1,1-Trimethylolpropan eingebracht. Die Mischung wurde weitere 15 Minuten dispergiert. Die erhaltene Suspension hatte einen Feststoffgehalt von 325 g/l (26,2 Gew.-%) und wurde unter folgenden Bedingungen sprühtrocknet:

Eintrittstemperatur 535 °C, Austrittstemperatur 135 °C, Zerstäubungsscheibe
20 18000 U/Min, Durchsatz 110 l/h.

Das erhaltene pulverförmige und einfach gecoatete BaSO₄ hatte eine Feuchte von 0,15 Gew.-% und eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 0,54 µm.

Als problematisch erwies sich die Suspension vor der Trocknung hinsichtlich ihrer
Rühr- und Pumpeigenschaften. Der Grund lag in einer hohen Viskosität der
25 Suspension, was bei einem Feststoffgehalt von 26,2 Gew.-% auch nicht anders zu erwarten war.

WO 03/074615

- 8 -

PCT/EP03/02239

Beispiel 1: Belegung der BaSO₄-Oberfläche mit einem Dispergiermittel und einem zweiten organischen Additiv

In einem Rührbehälter wurden 28 l vollentsalztes Wasser vorgelegt und 149 kg der vorbereiteten BaSO₄-Paste (enthält 99,8 kg BaSO₄) unter Rühren
5 hinzugegeben. Anschließend wurden 400 g einer 40 %-igen Kaliumpolyacrylatcopolymerlösung in Wasser (mit einer mittleren Molmasse von ca. 5000) portionsweise innerhalb von 30 Minuten unter Einwirkung der Scherkräfte eines Dissolvers (2000 U/Min) zugegeben. Es wurden demnach 160 g (0,16 Gew.-% bezogen auf das Fertigprodukt) Kaliumpolyacrylatcopolymer
10 eingebracht. Die Mischung wurde weitere 15 Minuten dispergiert. Anschließend wurden unter Rühren 1642 ml einer wässrigen 1,1,1-Trimethylolpropan-Lösung, welche 600 g 1,1,1-Trimethylolpropan pro Liter Lösung enthielt, portionsweise zugegeben. Es wurden demnach 985 g (0,98 Gew.-% bezogen auf das Fertigprodukt) 1,1,1-Trimethylolpropan eingebracht. Danach wurde weitere 15
15 Minuten geführt. Die so erhaltene Suspension hatte einen Feststoffgehalt von 960 g/l (55,9 Gew.-%) und wurde wie unter Vergleichsbeispiel A beschrieben sprühgetrocknet.

Das so hergestellte gecoatete BaSO₄-Pulver hatte eine Feuchte von 0,15 Gew.-% und eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 0,48 µm.

20 Die Suspension hatte vor der Trocknung trotz des sehr hohen Feststoffgehaltes von 55,9 Gew.-% eine überraschend niedrige Viskosität und wies damit sehr gute Rühr- und Pumpeigenschaften auf. Die Suspension konnte problemlos getrocknet werden.

Vergleichsbeispiel B: Verarbeitung des gecoateten BaSO₄ aus Vergleichsbeispiel A in einer Polymerschmelze
25

In einem Doppelschneckenextruder wurden 27 kg BaSO₄-Pulver aus Vergleichsbeispiel A in 23 kg Polyethylenterephthalat (PET der Firma KoSa Typ: Polyclear 1101) eingearbeitet. Die Temperatur der Heizzone lag bei 265 °C. Die

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 9 -

Konzentration des BaSO₄ im so hergestellten PET-Masterbatch betrug 54 Gew.-%.

Beispiel 2: Verarbeitung des gecoateten BaSO₄ aus Beispiel 1 in einer Polymerschmelze

- 5 Analog dem Vergleichsbeispiel B wurden 27 kg des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten BaSO₄-Pulvers aus Beispiel 1 in 23 kg Polyethylenterephthalat (PET der Firma KoSa Typ: Polyclear 1101) eingearbeitet.

Beispiel 3: Vergleich der Polymeren aus Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel B anhand des DF-Wertes

- 10 Zu Überprüfung der Verteilung der BaSO₄-Feststoffteilchen im Polymer wurden an den beiden 54 %-igen BaSO₄-PET-Masterbatches Druckfiltertests durchgeführt. Der dabei erhaltene DF-Wert gilt als Maßzahl für die Qualität von Masterbatches. Die Qualität der Masterbatches hinsichtlich der Verteilung der anorganischen Feststoffpartikel im Polymer ist umso besser, je niedriger der DF-Wert ist. Die Masterbatches aus Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel B wurden in einem Extruder kontinuierlich aufgeschmolzen und einem 14 µm-Siebgewebe (Filterfläche 6,16 cm²) zugeführt. Die Temperatur lag in der 1. Heizzone bei 265 °C, in der 2. Heizzone bei 270 °C und in der 3., 4. und 5. Heizzone bei 280 °C.
- 20 Der Durchsatz betrug ca. 40 g/Minute.

Die Messung ist bei Erreichen eines Druckes von 200 bar oder spätestens nach 60 Minuten beendet. Die Berechnung der Druckfiltertestwerte (DF-Wert) erfolgt nach folgender Formel:

25

$$DF = \frac{(p_{\max} - p_0) \times F \times 100}{(t \times K \times G)} \quad [\text{bar} \times \text{cm}^2/\text{g}]$$

WO 03/074615

- 10 -

PCT/EP03/02239

Dabei bedeuten:

- | | |
|-----------|-----------------------------------|
| p_{max} | = Enddruck (bar) |
| p_0 | = Anfangsdruck (bar) |
| F | = Filterfläche (cm ²) |
| 5 t | = Messzeit (Min) |
| K | = Konzentration (% Pigment) |
| G | = Durchsatz (g/Min) |

10 Auf diese Weise wurde für den im Vergleichsbeispiel B hergestellten Masterbatch ein DF-Wert von 0,87 bar·cm²/g und für den im erfindungsgemäßen Beispiel hergestellten Masterbatch ein DF-Wert von nur 0,19 bar·cm²/g gefunden. Dieser niedrige DF-Wert zeigt eindrucksvoll die Überlegenheit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper bei der Einarbeitung in Polymere.

15

WO 03/074615

- 11 -

PCT/EP03/02239

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche von feinteiligen, anorganischen Festkörperpartikeln mit mindestens zwei verschiedenen organischen Additiven belegt wird, wobei mindestens ein Additiv ein Netzmittel, Dispergiermittel oder Deflockulationsmittel enthält und wobei der Anteil der Additive maximal 15 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Additive maximal 10 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Additive maximal 5 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als feinteilige, anorganische Festkörper Titandioxid, Bariumsulfat, Lithopone, Zinksulfid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Talkum, Kaolin, Glimmer, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Metaltitanate, Bunttitanate (z.B. Chromnickeltitanate), Zirkoniumoxid, Magnesiumoxid, Hydrotalcit, Kreide, Mischphasenpigmente, Korrosionsschutzpigmente, anorganische Flammschutzpigmente, Schwarzpigmente (z.B. Eisenoxid-schwarz) anorganische Effektpigmente, oder Metallnitride, -carbide, sowie -boride einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittel einen oder mehrere der folgenden Stoffe enthält: Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze organischer Säuren (z.B. Salze der Poly(meth)acrylsäure), Alkalimetallsalze von Acrylat- oder Methacrylatcopolymeren, Polyphosphate (anorganische oder organische Polyphosphate, z.B. Poly(meth)acrylatphosphate), allgemein Poly(meth)acrylate, Polyether, anionisch modifizierte Polyether, Fettalkohol-

WO 03/074615

- 12 -

PCT/EP03/02239

polyglycolether, modifizierte Polyurethane oder anionenaktive aliphatische Ester.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge des Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittels bei 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge des Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittels bei 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite organische Additiv einen oder mehrere der folgenden Stoffe enthält: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole (z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan) Pentaerythrit, Neopentylglycol, Polyglycole (z.B. Polyethylenglycol), Polyethylenglycolether, organische Ester (z.B. Neopentylglycol-Dibenzoat), Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2SO_2), organische Amide ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}'\text{R}$ oder $\text{R}-(\text{S}=\text{O})-\text{ONR}'\text{R}$), Fettsäureester oder Fettsäureamide.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs bei 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs bei 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteiligen, anorganischen Festkörper als wässrige Suspension oder als Filterkuchen (pastenförmig oder als Teig) vorliegen und die beiden

WO 03/074615

PCT/EP03/02239

- 13 -

verschiedenen organischen Additive einzeln oder im Gemisch zu den feinteiligen, anorganischen Festkörpern gegeben werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Suspension getrocknet wird.

5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die feinteiligen, anorganischen Festkörper als Pulver vorliegen und in einem Mischer mit den beiden verschiedenen organischen Additiven gemischt und anschließend gemahlen werden.

10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,001 bis 20 μm aufweisen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,005 bis 5 μm aufweisen.

15 16. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern als Additiv in Kunststoffen, in der Polymerherstellung, in Lacken und Farben, in der Papierherstellung, in keramischen, medizinischen und kosmetischen Produkten.

20 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden, wobei ein Entschäumer in einer Zugabemenge von bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
 PCT/EP 03/02239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/02 C09C3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPD-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 07 703 A (BAYER AG) 24 August 2000 (2000-08-24) page 2, line 16 - line 32 page 4, line 1 - page 6, line 22 examples	1-17
X	US 4 608 401 A (MARTIN ROBERT W) 26 August 1986 (1986-08-26) column 1, line 13 - line 19 column 5, line 6 - line 14 column 6, line 39 - column 9, line 65 column 11, line 3 - column 12, line 28 claims	1-17
X	GB 2 009 204 A (CIBA GEIGY AG) 13 June 1979 (1979-06-13) page 1, line 26 - page 3, line 12	1-5, 8-11
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2003

Date of mailing of the international search report

07/07/2003

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.O. Box 5918 Patentkan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2340, Tlx. 91 651 epo nl
 Fax (+31-70) 340-6016

Authorized officer

Mob1s, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
 PCT/EP 03/02239

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 424 896 A (DEGUSSA) 2 May 1991 (1991-05-02) page 2, line 1 -page 4, line 17; examples	1-9, 12
A	DE 44 04 953 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 24 August 1995 (1995-08-24) the whole document	1
A	GB 2 151 538 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 24 July 1985 (1985-07-24) cited in the application page 1 -page 2 claim 5	1
A	DE 100 05 685 A (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 23 August 2001 (2001-08-23) cited in the application the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No
 PCT/EP 03/02239

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19907703	A	24-08-2000	DE	19907703 A1	24-08-2000
US 4608401	A	26-08-1985	AU	1861783 A	08-03-1984
			AU	576513 B2	01-09-1988
			BR	8304723 A	10-04-1984
			CA	1255031 A1	30-05-1989
			EP	0104498 A2	04-04-1984
			US	RE34146 E	15-12-1992
			US	4771086 A	13-09-1988
			AU	3207284 A	05-09-1985
			CA	1255032 A1	30-05-1989
			EP	0154739 A2	18-09-1985
			JP	60203673 A	15-10-1985
GB 2009204	A	13-06-1979	CA	1122784 A1	04-05-1982
			CH	635862 A5	29-04-1983
			DE	2844710 A1	26-04-1979
			DK	457278 A, B,	16-04-1979
			FR	2405983 A1	11-05-1979
			IT	1159934 B	04-03-1987
			JP	1430547 C	24-03-1988
			JP	54065731 A	26-05-1979
			JP	62039181 B	21-08-1987
			NL	7810333 A	18-04-1979
			US	4264552 A	28-04-1981
EP 0424896	A	02-05-1991	DE	3935815 A1	02-05-1991
			EP	0424896 A1	02-05-1991
			GR	91300115 T1	30-12-1991
DE 4404953	A	24-08-1995	DE	4404953 A1	24-08-1995
			IT	MI950200 A1	14-08-1995
GB 2151538	A	24-07-1985	JP	60185803 A	21-09-1985
			JP	60199036 A	08-10-1985
			JP	1668123 C	29-05-1992
			JP	3033184 B	16-05-1991
			JP	60199037 A	08-10-1985
			JP	60129240 A	10-07-1985
			AU	551948 B2	15-05-1986
			AU	3622184 A	20-06-1985
			CA	1245026 A1	22-11-1988
			CA	1250724 A2	07-03-1989
			CH	666222 A5	15-07-1988
			DE	3445771 A1	04-07-1985
			FR	2556648 A1	21-06-1985
			IT	1179513 B	16-09-1987
			KR	8701966 B1	23-10-1987
			NL	8403798 A, B,	16-07-1985
			NO	845047 A, B,	17-06-1985
			NZ	210433 A	29-05-1987
			SE	465310 B	26-08-1991
			SE	8406114 A	17-06-1985
			US	4705812 A	10-11-1987
			US	4705813 A	10-11-1987
OE 10005685	A	23-08-2001	DE	10005685 A1	23-08-2001
			AU	4051301 A	20-08-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/02239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10005685	A	WO 0158809 A2	16-08-2001
		EP 1267604 A2	20-11-2002

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 03/02239

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09C1/02 C09C3/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 07 703 A (BAYER AG) 24. August 2000 (2000-08-24) Seite 2, Zeile 16 - Zeile 32 Seite 4, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 22 Beispiele	1-17
X	US 4 608 401 A (MARTIN ROBERT W) 26. August 1986 (1986-08-26) Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 19 Spalte 5, Zeile 6 - Zeile 14 Spalte 6, Zeile 39 - Spalte 9, Zeile 65 Spalte 11, Zeile 3 - Spalte 12, Zeile 28 Ansprüche	1-17
X	GB 2 009 204 A (CIBA GEIGY AG) 13. Juni 1979 (1979-06-13) Seite 1, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 12	1-5, 8-11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C xx einverleihen		
<input checked="" type="checkbox"/> siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "B" älteres Dokument, das jedoch erst vor oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie z.B. "aus der Luft") "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "S" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie eingegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. Juni 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 07/07/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5518 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 840-2040, Tx. 91 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Beauftragter Nobis, B

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungen
 PCT/EP 03/02239

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	EP 0 424 896 A (DEGUSSA) 2. Mai 1991 (1991-05-02) Seite 2, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 17; Beispiele	1-9,12
A	DE 44 04 953 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 24. August 1995 (1995-08-24) das ganze Dokument	1
A	GB 2 151 538 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 24. Juli 1985 (1985-07-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 -Seite 2 Anspruch 5	1
A	DE 100 05 685 A (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 23. August 2001 (2001-08-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 03/02239

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19907703 A	24-08-2000	DE 19907703 A1	24-08-2000
US 4608401 A	26-08-1986	AU 1861783 A	08-03-1984
		AU 576513 B2	01-09-1988
		BR 8304723 A	10-04-1984
		CA 1255031 A1	30-05-1989
		EP 0104498 A2	04-04-1984
		US RE34145 E	15-12-1992
		US 4771086 A	13-09-1988
		AU 3207284 A	05-09-1985
		CA 1255032 A1	30-05-1989
		EP 0154739 A2	18-09-1985
		JP 60203673 A	15-10-1985
GB 2009204 A	13-06-1979	CA 1122784 A1	04-05-1982
		CH 635862 A5	29-04-1983
		DE 2844710 A1	26-04-1979
		DK 457278 A ,B,	16-04-1979
		FR 2405983 A1	11-05-1979
		IT 1159934 B	04-03-1987
		JP 1430547 C	24-03-1988
		JP 54065731 A	26-05-1979
		JP 62039181 B	21-08-1987
		NL 7810333 A	18-04-1979
		US 4264552 A	28-04-1981
EP 0424896 A	02-05-1991	DE 3935815 A1	02-05-1991
		EP 0424896 A1	02-05-1991
		GR 91300115 T1	30-12-1991
DE 4404953 A	24-08-1995	DE 4404953 A1	24-08-1995
		IT MI950200 A1	14-08-1995
GB 2151538 A	24-07-1985	JP 60185803 A	21-09-1985
		JP 60199036 A	08-10-1985
		JP 1658123 C	29-05-1992
		JP 3033184 B	16-05-1991
		JP 60199037 A	08-10-1985
		JP 60129240 A	10-07-1985
		AU 551948 B2	15-05-1986
		AU 3622184 A	20-06-1985
		CA 1245026 A1	22-11-1988
		CA 1250724 A2	07-03-1989
		CH 666222 A5	15-07-1988
		DE 3445771 A1	04-07-1985
		FR 2556648 A1	21-06-1985
		IT 1179513 B	16-09-1987
		KR 8701966 B1	23-10-1987
		NL 8403798 A ,B,	16-07-1985
		NO 845047 A ,B	17-06-1985
		NZ 210433 A	29-05-1987
		SE 465310 B	26-08-1991
		SE 8406114 A	17-06-1985
		US 4705812 A	10-11-1987
		US 4705813 A	10-11-1987
DE 10005685 A	23-08-2001	DE 10005685 A1	23-08-2001
		AU 4051301 A	20-08-2001

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP 03/02239

Im Recherchenbericht eingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10005685	A	WO	16-08-2001
		EP	20-11-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.